

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS



PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

REC'D 07 JUN 2005

WIPO PCT

(Kapitel II des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 65134AWOM1	WEITERES VORGEHEN siehe Formblatt PCT/PEA416	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/003697	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 07.04.2004	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 17.04.2003
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08K5/17, C08K5/21, C08K5/29		
Anmelder CROMPTON VINYL ADDITIVES GMBH et al.		
<p>1. Bei diesem Bericht handelt es sich um den internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, der von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde nach Artikel 35 erstellt wurde und dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt wird.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p>3. Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; diese umfassen</p> <p>a. <input checked="" type="checkbox"/> (an den Anmelder und das Internationale Büro gesandt) Insgesamt 5 Blätter; dabei handelt es sich um</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Blätter mit der Beschreibung, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit Berichtigungen, denen die Behörde zugestimmt hat (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften).</p> <p><input type="checkbox"/> Blätter, die frühere Blätter ersetzen, die aber aus den in Feld Nr. 1, Punkt 4 und im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde eine Änderung enthalten, die über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht.</p> <p>b. <input type="checkbox"/> (nur an das Internationale Büro gesandt) insgesamt (bitte Art und Anzahl der/des elektronischen Datenträger(s) angeben), der/die ein Sequenzprotokoll und/oder die dazugehörigen Tabellen enthält/enthalten, nur in computerlesbarer Form, wie im Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll angegeben (siehe Abschnitt 802 der Verwaltungsvorschriften).</p> <p>4. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. I Grundlage des Bescheids</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. II Priorität</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VI Bestimmte angeführte Unterlagen</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung</p>		
Datum der Einreichung des Antrags 26.10.2004	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 03.06.2005	
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Schütte, M Tel. +49 89 2399-7291 	

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/003697

Feld Nr. I Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Sprache** beruht der Bericht auf der internationalen Anmeldung in der Sprache, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
- ☐ Der Bericht beruht auf einer Übersetzung aus der Originalsprache in die folgende Sprache, bei der es sich um die Sprache der Übersetzung handelt, die für folgenden Zweck eingereicht worden ist:
- ☐ internationale Recherche (nach Regeln 12.3 und 23.1 b))
 - ☐ Veröffentlichung der internationalen Anmeldung (nach Regel 12.4)
 - ☐ internationale vorläufige Prüfung (nach Regeln 55.2 und/oder 55.3)
2. Hinsichtlich der **Bestandteile*** der internationalen Anmeldung beruht der Bericht auf *(Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt)*:

Beschreibung, Seiten

1-30

in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-13

eingegangen am 14.02.2005 mit Telefax

- ☐ einem Sequenzprotokoll und/oder etwaigen dazugehörigen Tabellen - siehe Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll
3. ☐ Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:
- ☐ Beschreibung: Seite
 - ☐ Ansprüche: Nr.
 - ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
 - ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
 - ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):
4. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der diesem Bericht beigelegten und nachstehend aufgelisteten Änderungen erstellt worden, da diese aus den im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)).
- ☐ Beschreibung: Seite
 - ☐ Ansprüche: Nr.
 - ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
 - ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
 - ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):

* Wenn Punkt 4 zutrifft, können einige oder alle dieser Blätter mit der Bemerkung "ersetzt" versehen werden.

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/003697

Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35 (2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung
- | | |
|--------------------------------|----------------------|
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 13 |
| | Nein: Ansprüche 1-12 |
| Erfinderische Tätigkeit (IS) | Ja: Ansprüche -- |
| | Nein: Ansprüche 1-13 |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-13 |
| | Nein: Ansprüche: -- |

2. Unterlagen und Erklärungen (Regel 70.7):

siehe Beiblatt

Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

siehe Beiblatt

- 1** Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:
- D1: WO 03/004558 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH ; DAUTE PETER (DE); MARKS DIETER (DE); KLAMANN) 16. Januar 2003 (2003-01-16)
 - D2: WO 02/072684 A (CROMPTON VINYL ADDITIVES GMBH ; FRIEDRICH HANS-HELMUT (DE); WEHNER WOL) 19. September 2002 (2002-09-19)
 - D3: WO 02/48249 A (CROMPTON VINYL ADDITIVES GMBH ; FRIEDRICH HANS-HELMUT (DE); HOPFMANN T) 20. Juni 2002 (2002-06-20)

Punkt V und VIII:

2 Artikel 33(2), PCT:

- 2.1** Vorliegende Ansprüche 1 - 10 und 13 beziehen sich auf ein Stabilisatorsystem, welches a) ein Perfluoralkansulfonat-Salz und b) mindestens ein Indol und/oder Harnstoff und/oder Alkanolamin und/oder Aminouracil (I), (II), (III) bzw. (IVa, b) enthält. Der beabsichtigte Verwendungszweck stellt für Produktansprüche kein technisches Merkmal dar (**Artikel 6, PCT**).
- In Anspruch 11 wird ein Verfahren zur Stabilisierung von chlorhaltigen Polymeren gegen thermisch induzierten Abbau durch Einsatz von besagtem System offenbart.
- Anspruch 12 beschreibt ein Gebrauchsgegenstand, welches besagtes System enthält, auch in diesem Fall wird der beabsichtigte Verwendungszweck nicht als technisches Merkmal angesehen (**Artikel 6, PCT**).
- 2.2** Dokument D1 beschreibt PVC, welches durch den Zusatz von Fluoralkansulfonsäuresalzen stabilisiert wird (s. Ansprüche 1, 4 und 8). Zusätzlich werden u.a. Cyanacetylhamstoffe und Aminouracile als Stabilisatoren eingesetzt (s. S. 3 - 4 und 6). Auf S. 2, Z. 1 - 3 wird die Stabilisierung halogenhaltiger Kunststoffe gegen thermischen und/oder photochemischen Abbau beschrieben. Die thermische Stabilität wird durch den Test auf Seite 44 bestimmt.
- Beispiel 4 zeigt die Verwendung von Dimethylaminouracil (\approx IVa) und das Natriumsalz der Trifluormethansulfonsäure als Stabilisator für PVC.
- D1 ist neuheitsschädlich für den Gegenstand von Ansprüchen 1 - 12.

- 2.3** Anspruch 13 kann als neu angesehen werden, da eine Kombination aus Perfluoralkansulfonat-Salz und Alkanolamin (III) nicht offenbart wurde.

3 Artikel 33(3), PCT:

- 3.1** Ausgehend von D1 war die Aufgabe die Bereitstellung einer neuen Stabilisatorzusammensetzung für halogenierte Polymere. Die vorgeschlagene Lösung kann nicht als erfinderisch angesehen werden, da in Dokument D3 Stabilisatorsysteme, die aus a) Perchlorate und b) Alkanolamine bestehen, offenbart werden. Es war für den Fachmann offensichtlich die Lehren aus D1 (Perfluoralkansulfonat-Salz) und D3 (Alkanolamin) zu kombinieren, weil in beiden Dokumenten die thermische Stabilisierung von halogenhaltigen Polymeren als Aufgabe offenbart ist.

- 3.2** Der Gegenstand der Ansprüche ist nicht erfinderisch.

4 Artikel 33(4), PCT:

- 4.1** Der Gegenstand der Ansprüche ist gewerblich anwendbar.

Crompton Vinyl Additives GmbH
EM 65134

5

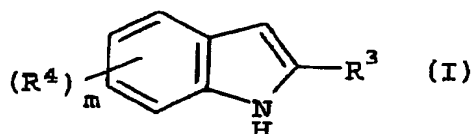
Patentansprüche

1. Stabilsatorsystem zur Stabilisierung von halogenhaltigen Polymeren gegen thermisch induzierten Abbau umfassend mindestens

10 a) ein Perfluoralkansulfonat-Salz und

b) mindestens ein oder mehrere Indole und/oder Harnstoffe und/oder Alkanolamine und/oder Aminouracile

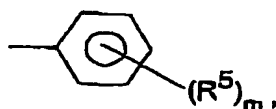
15 wobei die Indole die allgemeine Formel (I) haben



worin bedeuten

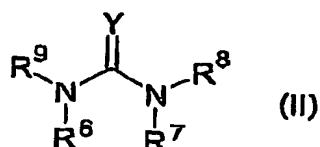
$m = 0, 1, 2$ oder 3 ;

20 $R^3 = C_1-C_{18}$ -Alkyl, C_2-C_{18} -Alkenyl, Phenyl oder



25 C_7-C_{24} -Alkylphenyl, C_7-C_{10} -Phenylalkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy;
 $R^4, R^5 = H, C_1-C_4$ -Alkyl, oder C_1-C_4 -Alkoxy;

wobei die Harnstoffe die allgemeine Formel (II) haben

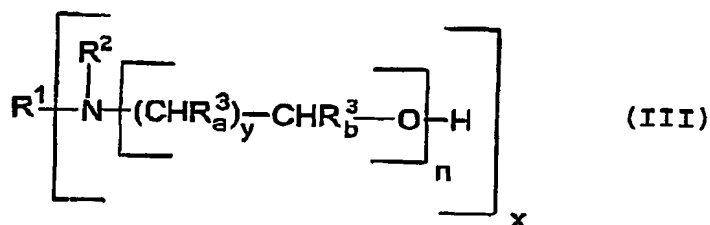


worin bedeuten

Y = O, S oder NH;

R^6 , R^7 , R^8 und R^9 unabhängig voneinander stehen für H, C_1 - C_{18} -Alkyl, gegebenenfalls substituiert mit Hydroxy- und/oder C_1 - C_4 -Alkoxygruppen, C_2 - C_{18} -Alkenyl, Phenyl, gegebenenfalls substituiert mit bis zu 3-Hydroxy- und/oder C_1 - C_4 -Alkyl/Alkoxygruppen, C_7 - C_{20} -Alkylphenyl, oder C_7 - C_{10} -Phenylalkyl und 2-Substituenten aus von R^6 bis R^9 auch einen Ring bilden können und der verwendete Harnstoff kann auch dimerisiert oder trimerisiert sein kann, wie z. B. Biuret oder 1,3,5-Trishydroxyalkyl-isocyanurat und deren möglichen Reaktionsprodukte,

wobei die Alkanolamine die Formel (III) haben



worin bedeuten

$x = 1, 2$ oder 3 ;

$y = 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6 ;

$n = 1 - 10$;

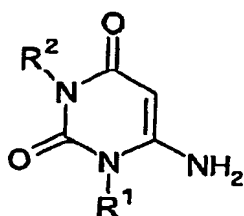
R^1, R^2 = unabhängig voneinander H, C_1 - C_{22} -Alkyl, $-[(CHR_a^3)_y - CHR_b^3 - O]_n - H$, $-[(CHR_a^3)_y - CHR_b^3 - O]_n - CO - R^4$, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_2 - C_{18} -Acyl, C_4 - C_8 -Cycloalkyl, welches in β -Stellung OH-substituiert sein kann, Phenyl, C_7 - C_{10} -Alkylphenyl oder C_7 - C_{10} -Phenylalkyl, oder wenn $x = 1$, können R^1 und R^2 zusätzlich zusammen mit dem N einen geschlossenen 4-10 gliedrigen Ring aus Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls bis zu 2 Heteroatomen bilden, oder wenn $x = 2$, kann R^1 zusätzlich für C_2 - C_{18} -Alkyl stehen, das an beiden β -Kohlenstoffatomen mit OH substituiert und/oder durch 1 oder mehrere O-Atome und/oder 1 oder mehrere NR^2 -Gruppen unterbrochen sein kann, oder für dihydroxysubstituiertes Tetrahydro-dicyclopentadienyl, dihydroxysubstituiertes Ethyl-cyclohexanylen, dihydroxysubstituiertes 4,4'-(Bisphenol-A-dipropylether)nylen, Isophoronylen, Dimethylcyclohexanylen, Dicyclohexylmethanylen oder 3,3'-Dimethyldicyclohexyl-methanylen stehen, und wenn $x = 3$, kann R^1 zusätzlich für trihydroxysubstituiertes (Tri-N-propylisocyanurat)triyl stehen;

33

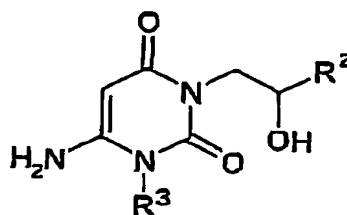
R^3_a, R^3_b = unabhängig voneinander C_1 - C_{22} -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, Phenyl, C_6 - C_{10} -Alkylphenyl, H oder CH_2-X-R^5 , wobei $X = O, S, -O-CO-$ oder $-CO-O-$;

R^4 = C_1 - C_{18} -Alkyl/Alkenyl oder Phenyl; und

R^5 = H, C_1 - C_{22} -Alkyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl, Phenyl oder C_6 - C_{10} -Alkylphenyl.
und die Aminouracile die Formel (IVa) oder (IVb) besitzen



(IVa)



(IVb)

wobei bei (IVa) R_1 und R_2 unabhängig voneinander H, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl-, C_1 - C_4 -Alkoxy- und/oder Hydroxy substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder am Phenylring durch C_1 - C_4 -Alkyl-, C_1 - C_4 -Alkoxy- und/oder Hydroxy substituiertes Phenyl- C_1 - C_4 -Alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl, durch mindestens 1 Sauerstoffatom unterbrochenes C_3 - C_{10} -Alkyl bedeuten oder $CH_2-CHOH-R_3$ ist, $R_3 = H$ oder C_1 - C_4 -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, C_4 - C_8 -Cycloalkyl, Phenyl, C_7 - C_{10} -Alkylphenyl oder C_7 - C_{10} -Phenylalkyl, und bei N- oder N'-monosubstituierten Aminouracilen R_1 oder R_2 zusätzlich C_3 - C_{22} -Alkyl ist und bei (IVb) $R_2 = H$ oder die Reste C_1 - C_{14} -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, oder C_4 - C_8 -Cycloalkyl, Phenyl, C_6 - C_{10} -Alkylphenyl, C_7 - C_{10} -Phenylalkyl, $-CH_2-X-R^4$, mit $R^4 = H$, C_1 - C_{10} -Alkylrest oder

C_2 - C_4 -Alkenylrest oder C_4 - C_8 -Cycloalkyl gegebenenfalls zusätzlich einen Oxiranring enthaltend; oder gegebenenfalls substituiert mit 1-3 C_1 - C_4 -Alkyl, oder einem Benzoyl- bzw. C_2 - C_{18} -Acylrest, und $X = O$ oder S ;

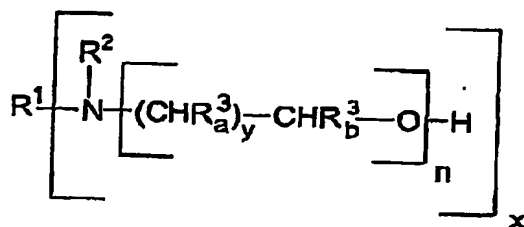
$R_3 = R_2$ oder R_4 ; C_2 - C_6 -alkyl mit mindestens 1 bis 5 OH-Gruppen substituiert und/oder durch mindestens 1 bis maximal 4 O-Atome unterbrochen oder $CH_2-CH(OH)R_2$

zur Stabilisierung chlorhaltiger Polymerer.

2. Stabilisatorsystem nach Anspruch 1, wobei das verwendete Perfluoralkansulfonat-Salz ein Salz der Metalle Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Sn, Zn, Al, La oder Ce ist.

3. Stabilisatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 2, wobei in Verbindung mit der allgemeinen Formel (I) $R^3 = \text{Phenyl}$ ist, in Verbindung mit der allgemeinen Formel (II) unabhängig voneinander R^6, R^7, R^8 und $R^9 = \text{Phenyl}$ oder H ist, in Verbindung mit der allgemeinen Formel (III) $n = 1, y = 2$ oder 3 ist, in Verbindung mit der allgemeinen Formel (IVa) R^1 und R^2 oder R^2 und $R^1 H$ und C_2-C_4 -alkenyl oder C_3-C_{10} -alkyl ist und in Verbindung mit der allgemeinen Formel (IVb) $R^3 = \text{Methyl}$ oder Benzyl und $R^2 = C_2-C_8$ -alkyl oder C_3-C_6 -alkenyl- bzw. $(C_1-C_8\text{-alkoxy})\text{-methyl}$ ist.
4. Stabilisatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei als Perfluoralkansulfonat-Salz Natriumtriflat oder Kaliumtriflat eingesetzt wird.
5. Stabilisatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) 2-Phenylindol oder 2-Phenyllaurylindol sind, die Verbindungen der allgemeinen Formel (II) N,N'-Diphenylthioharnstoff, N-Phenylharnstoff, Trishydroxyethyl- bzw. Trishydroxypropylisocyanurat sind, die Verbindungen der allgemeinen Formel (III) Umsetzungsprodukte von NH_3 , primären oder sekundären Aminen insbesondere Fettamine mit Ethen-, Propen-, Butenoxid oder (Thio)Glycidylethern im Molverhältnis $1 : 3, 1 : 2$ oder $1 : 1$ sind, bzw. Umsetzungsprodukte von (Thio)Glycidylethern mit Alkanolaminen wie Ethanol-, Propanol- oder Butanolaminen im Molverhältnis $1 : 2$ oder $1 : 1$ sind. Die Verbindungen der allgemeinen Formel (IVa) R^1 und R^2 oder R^2 und $R^1 H$ und allyl, propyl und butyl sind und die Verbindungen der allgemeinen Formel (IVb) $R^3 = \text{Methyl}$ und $R^2 = \text{Ethyl}$ oder Allyloxymethyl sind.
6. Stabilisatorsystem nach Anspruch 4, wobei die Verbindungen der Formel (I) bis (III) noch zusätzlich mindestens eine Verbindung der Formel (IVa) enthalten, wobei $R^1 = R^2 = C_1-C_{22}$ -alkyl oder -oleyl ist und dieses Aminouracil zusätzlich ganz oder teilweise durch einen entsprechenden strukturisomeren Cyanacetylharnstoff ersetzt sein kann.
7. Stabilisatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 6, das zusätzlich gegebenenfalls Metallseifen enthält und/oder gegebenenfalls mindestens einen oder mehrere weitere Stoffe aus den Gruppen der Polyole und Disaccharidalkohole, Glycidylverbindungen, Hydrotalcite, Alkali-/Erdalkalialumosilikate, Alkali-/Erdalkalihydroxide, Erdalkalioxide oder - (hydrogen)carbonate oder Alkali(Erdalkali)hydroxycarboxylate oder Metallcarboxylate, Phosphite, Weichmacher, Antioxidantien, Füllstoffe, Pigmente, Lichtschutzmittel, Gleitmittel und epoxidierte Fettsäureester enthält.

8. Stabilisatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei zusätzlich ein Phosphit enthalten ist.
9. Zusammensetzung, enthaltend ein chlorhaltiges Polymer und ein Stabilisatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 8.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass bezogen auf 100 Gew.-Teile chlorhaltigem Polymer, 0,01-10 Gew.-Teile der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IVa) und/oder (IVb) und 0,001-5 Gew.-Teile des Perfluoralkansulfonat-Salzes enthalten sind.
11. Verfahren zur Stabilisierung von chlorhaltigen Polymeren gegen thermisch induzierten Abbau durch Zusatz eines Stabilisatorsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zu dem chlorhaltigen Polymer.
12. Gebrauchsgegenstände, enthaltend PVC, welches durch ein Stabilisatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 8 gegen thermisch induzierten Abbau stabilisiert ist.
13. Stabilisatorsystem nach Anspruch 1 wobei Komponente B gleich (III)



ist zur Prestabilisierung von Polyvinylchlorid gegen thermisch induzierten Abbau.